

DYE-SENSITIZED SOLAR CELL MODULE

Patent number: JP2004319383
Publication date: 2004-11-11
Inventor: FUKUYA NOBUHIRO; YAMANAKA RYOSUKE
Applicant: SHARP KK
Classification:
- international: **H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00;**
(IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04
- european:
Application number: JP20030114671 20030418
Priority number(s): JP20030114671 20030418

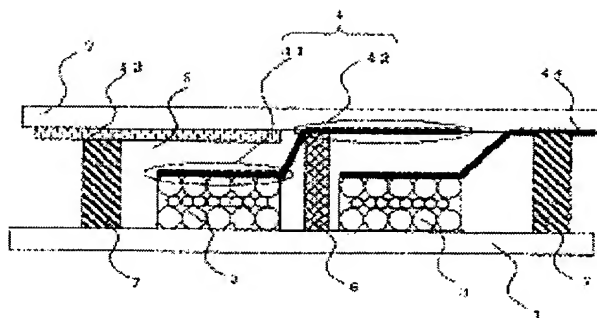
Report a data error here

Abstract of JP2004319383

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dye-sensitized solar cell module in which two or more dye-sensitized solar cells which have a less probable failure by internal short circuit and are low in cost are serially connected.

SOLUTION: This dye-sensitized solar cell module comprises a plurality of dye-sensitized solar cells serially connected between a first support body 1 and a second support body 2 at least one of which has light transmitting property, each solar cell consisting of a photoelectric conversion layer 3 including a dye adsorbed to a porous semiconductor layer, a carrier transporting layer 5, and a conductive layer 4. The cell module is characterised in that the conductive layer 4 comes into contact with the photoelectric conversion layer 3 in one cell of the mutually adjacent dye-sensitized solar cells to constitute a current collecting electrode 41, and is extended to the other cell to constitute a counter electrode 42 in the other cell.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-319383

(P2004-319383A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004. 11. 11)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 14/00

H01L 31/04

F I

H01M 14/00

H01L 31/04

P

Z

テーマコード (参考)

5F051

5H032

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2003-114671 (P2003-114671)

(22) 出願日

平成15年4月18日 (2003. 4. 18)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

(72) 発明者 福家 信洋

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

シャープ株式会社内

(72) 発明者 山中 良亮

大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

シャープ株式会社内

F ターム (参考) 5F051 AA11 AA14

5H032 AA06 AS06 AS16 BB02 BB06

CC13 EE01 EE02 EE07 EE15

EE16 EE18

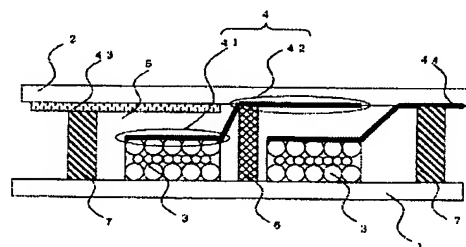
(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【課題】低コストでかつ内部短絡による故障が起こる可能性の少ない、2つ以上の色素増感太陽電池が直列に接続された色素増感太陽電池モジュールを提供することを課題とする。

【解決手段】少なくとも一方が光透過性を有する第1支持体1および第2支持体2の間に、多孔質半導体層に色素を吸着させた光電変換層3、キャリア輸送層5、導電層4らなる色素増感太陽電池セルが複数個直列接続された色素増感太陽電池モジュールであって、前記導電層4が、隣接する色素増感太陽電池セルの一方のセルにおける前記光電変換層3に接触して集電電極41を構成するとともに、他方のセルに延設されて、該他方のセルにおける対極42を構成することを特徴とする色素増感太陽電池モジュールにより、上記の課題を解決する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方が光透過性を有する第1支持体および第2支持体の間に、多孔質半導体層に色素を吸着させた光電変換層、キャリア輸送層、導電層からなる色素増感太陽電池セルが複数個直列接続された色素増感太陽電池モジュールであって、前記導電層が、隣接する色素増感太陽電池セルの一方のセルにおける前記光電変換層に接触して集電電極を構成するとともに、他方のセルに延設されて、該他方のセルにおける対極を構成することを特徴とする色素増感太陽電池モジュール。

【請求項2】

導電層が、集電電極として光電変換層中または第1支持体表面に配設されている光電変換層の第2支持体側の表面上に配設されている請求項1に記載の色素増感太陽電池モジュール。

【請求項3】

導電層が、板状体に孔を有する材料、細線状の材料、網目状の材料またはストライプ状の材料により構成されてなる請求項1または2に記載の色素増感太陽電池モジュール。

【請求項4】

導電層が、金属からなる請求項1～3のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池モジュール。

【請求項5】

導電層が、対極部分において白金で覆われてなる請求項1～4のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池モジュール

【請求項6】

導電層が、対極部分以外の部分において金属酸化物で覆われてなる請求項1～5のいずれか1つに記載の色素増感太陽電池モジュール。

【請求項7】

導電層が、白金からなる請求項6に記載の色素増感太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、色素増感太陽電池モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

化石燃料に代わるエネルギー源として太陽光を利用する太陽電池が注目され、種々の研究が行われてきた。現在実用化されている太陽電池は、多結晶またはアモルファスのシリコンをセルとするものが主流であるが、このような太陽電池においては、経済コストや製造プロセスにおけるエネルギーコストが未だ高い。

【0003】

一方、新しいタイプの太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した湿式太陽電池が提案されている（例えば、特表平5-504023号公報（特許文献1）、特許第2664194号公報（特許文献2）および国際公開第W094/05025号パンフレット（特許文献3）参照）。これらの湿式太陽電池は、多孔性半導体電極、対極およびそれらの電極間に挟持された電解質層とから構成されてなる。この湿式太陽電池は、光電変換材料である多孔性半導体電極の表面に、可視光領域に吸収スペクトルを有する光増感色素を吸着させている。

このような太陽電池の多孔性半導体電極に光を照射すると、この電極側で電子が発生し、電子は透明導電膜から外部電気回路を通して対極に移動する。対極に移動した電子は、電解質中の酸化還元体によって運ばれ、多孔性半導体電極に戻る。このような過程が繰り返されて電気エネルギーが取り出される。

これらの太陽電池は、特性を向上させるために、内部抵抗を減少させることがきわめて重要である。

【0004】

そこで、透明導電膜による抵抗損失の問題を解決することを目的とし、多孔性半導体に有孔集電電極を配設する技術が提案されている（例えば、特開2001-283941号公報（特許文献4）参照）。

しかし、この太陽電池から、大きな電圧を得ようとする、多くの太陽電池を直列につなぐ必要がある。そのため、発生した電子を集める電極（集電電極）と、外部回路を通して運ばれてきた電子を電解質中の酸化還元体に渡す対極とを導電性の物質からなる導電層で繋ぐプロセスが必要になるが、このプロセスは、製造工程を増加させ、製造コストの増大を招く。

【0005】

これに対して、対極を集電電極と接触させる技術が提案されている（例えば、Solar Energy Materials and Solar Cells 44, (1996) pp99-117（非特許文献1）参照）。

しかし、この技術では、モジュール中の単一セルを構成している集電電極を、他の単一セルを構成している集電電極と電気的に絶縁する必要がある。このため、あらかじめ構成されている集電電極を、レーザースクライブあるいはダイシングするか、集電電極をマスクによりパターニングし、隣接する単一セルの集電電極間が導通しないようにしなければならない。レーザースクライブは、装置が高価で、かつ基板上に凹凸があると、完全に絶縁をとることができない場合がある。また、ダイシングでも、完全に絶縁することが困難である。さらに、光電変換に寄与しない集電電極が存在しない部分をできるだけ小さくするには、フォトリソグラフィを使用するプロセスが必要となる。しかし、フォトリソグラフィはプロセスコストが高価となり、製造コストの上昇を招く。

【0006】

本発明は、低コストでかつ内部短絡による故障が起こる可能性の少ない、2つ以上の色素増感太陽電池が直列に接続された色素増感太陽電池モジュールを提供することを課題とする。

【0007】

【特許文献1】

特表平5-504023号公報

【特許文献2】

特許第2664194号公報

【特許文献3】

国際公開第W094/05025号パンフレット

【特許文献4】

特開2001-283941号公報

【非特許文献1】

Solar Energy Materials and Solar Cells 44, (1996) pp99-117

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、少なくとも一方が光透過性を有する第1支持体および第2支持体の間に、多孔質半導体層に色素を吸着させた光電変換層、キャリア輸送層、導電層からなる色素増感太陽電池セルが複数個直列接続された色素増感太陽電池モジュールであって、前記導電層が、隣接する色素増感太陽電池セルの一方のセルにおける前記光電変換層に接触して集電電極を構成するとともに、他方のセルに延設されて、該他方のセルにおける対極を構成することを特徴とする色素増感太陽電池モジュールが提供される。

このような構成により、プロセスコストが低く、内部短絡に起因する光電変換効率の減少を最小限に抑えることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の色素増感太陽電池モジュールは、主として、第1支持体、第2支持体、光電変換層、キャリア輸送層、導電層からなる太陽電池セルが複数個直列接続されて構成される。

【0010】

本発明の色素増感太陽電池モジュールにおける第1支持体および第2支持体は、一般的に色素増感太陽電池の支持体として用いられている材料であれば、その材料は特に限定されない。例えば、ガラス、PETフィルムなどを用いることができる。なお、第1支持体および第2支持体のいずれか一方は、光透過性を有することが必要である。ただし、少なくとも後述の増感色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過するものであればよく、必ずしも全ての波長の光に対して透過性を有することは要求されない。

【0011】

本発明の色素増感太陽電池における光電変換層は、第1支持体上に形成された多孔質半導体層に色素（光増感色素）が吸着されてなる。一般に色素増感太陽電池の光電変換層に用いられる材料で構成されていれば特に限定されない。

【0012】

多孔質半導体層の構成材料としては、無機系半導体および有機系半導体が挙げられる。無機系半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどが挙げられ、これらの中でも、安定性、安全性の点から、酸化チタンが特に好ましい。なお、酸化チタンとは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン、あるいは水酸化チタン、含水酸化チタンを意味する。これらの無機系半導体は、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。有機系半導体としては、例えば、ポルフィン誘導体、フタロシアニン誘導体、シアニン誘導体などが挙げられる。

【0013】

多孔質半導体層は、より多くの色素を吸着するために、比表面積が大きく、多孔質膜状であるのが好ましい。その比表面積は、例えば10～200m²/g程度が好ましい。また、多孔質半導体層の膜厚は、特に限定されないが、0.1～50μm程度が好ましい。

【0014】

第1支持体上に多孔質半導体層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。

具体的には、

(1) 電極層上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および／または焼成する方法、

(2) 所定の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法、

(3) 固体原料を用いたPVD法、蒸着法またはスパッタリング法、

(4) ゾルゲル法

などが挙げられる。

多孔性半導体層の形成は、上記の方法の組み合わせによっても可能であるが、製造工程の単純化および製造コスト低減の観点から、単一の方法（単一工程）で行うのが好ましい。

【0015】

上記の多孔質半導体層の形成方法(1)について、具体的に説明する。

材料となる半導体粒子を分散剤、溶媒などに加え、分散させて懸濁液を調製し、その懸濁液を電極層上に塗布する。塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。その後、塗膜を乾燥および焼成することにより、多孔性半導体層が得られる。乾燥・焼成においては、使用する支持体、電極、半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などの条件を適宜設定する必要がある。焼成は、例えば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の範囲内で、10秒～12時間程度で行うことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行ってもよい。

【0016】

半導体粒子としては、1～2000nm程度の範囲の平均粒径を有する市販の適当な単体または化合物の半導体粒子を用いることができる。この半導体粒子を懸濁させる適当な溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルのようなクライム系溶媒、イソプロピルアルコールのようなアルコール類、イソプロピルアルコール／トルエンのような混合溶媒、水などが挙げられる。

【0017】

多孔質半導体層の形成方法(2)で使用される原料ガスとしては、半導体を構成する元素を含有する単一ガスまたは2種類以上の混合ガスが挙げられる。

多孔質半導体層の形成方法(3)で使用される原料固体としては、半導体を構成する元素を含有する単一の固体、複数の固体の組み合わせ、または化合物の固体などが挙げられる。

【0018】

多孔質半導体層の表面に吸着される色素は、色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるための分光増感剤として機能する。特に、多孔質半導体層として金属酸化物のような無機系半導体を用いる場合には、光に対する感度を高めるために色素を吸着させるのが好ましい。

色素としては、可視光領域および／または赤外光領域に吸収スペクトルを有する化合物であって、多孔質半導体層に色素を強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

【0019】

上記の色素としては、例えば、ルテニウム系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

【0020】

本発明においては、多孔質半導体層を形成した後に、色素を吸着させることが適当である。多孔質半導体層に色素を吸着させる方法としては、例えば、色素を含有する溶液に多孔質半導体層を浸漬する方法が挙げられる。

上記の溶液に使用される溶媒としては、色素を溶解するものであればよく、例えば、アルコール、トルエン、アセトニトリル、クロロホルム、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。

【0021】

溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類、色素吸着工程の条件などに応じて適宜設定することができ、例えば 1×10^{-5} モル／リットル以上が好ましく、 4×10^{-4} モル／リットル程度が適量の色素が吸着される点で特に好ましい。

上記の浸漬工程における温度、圧力および浸漬時間などの条件は適宜設定することができる。また、浸漬は1回、複数回のいずれでもよく、浸漬後、乾燥を行うのが好ましい。

【0022】

本発明の色素増感太陽電池におけるキャリア輸送層は、光電変換層の細孔中および光電変換層上に形成され、色素の酸化体を迅速に還元するために、対極表面に存在する電子を色素に輸送する機能を担う。キャリア輸送層は電解液、固体電解質、ゲル電解質、熔融塩ゲル電解質などから構成される。

キャリア輸送層に電解液を使用する場合、少なくとも電解液は電解質と溶媒から構成されるのが好ましい。

【0023】

電解質としては、LiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 などの金属ヨウ化物、およびテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩などのヨウ化物と、 I_2 との組み合わせ；

LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、およびテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩などの臭化物と、Br₂との組み合わせ；フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体；ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物；ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどが挙げられる。これらの中でも、LiI、ビリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドとI₂との組み合わせが開放電圧の改善の点で好ましい。上記の電解質は2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】

このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物；ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類；メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物；ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質；水などが挙げられる。

【0025】

電解液中の電解質濃度は、色素の還元がすばやく行われるという点で0.1~5mol/l程度が好ましい。また、電解質にヨウ素を添加する場合の添加濃度は、色素の還元がすばやく行われるという点で0.01~0.5mol/l程度が好ましい。

【0026】

固体電解質としては、電解質とイオン伝導性高分子化合物の混合物を用いることができる。イオン伝導性高分子化合物としては、例えば、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリアミン類、ポリスルフィド類などの極性高分子化合物が挙げられる。

【0027】

ゲル電解質としては、電解質とゲル化剤を用いて作製したものを用いることができる。ゲル化剤としては、高分子ゲル化剤が良好に用いられる。例えば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体や架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが挙げられる。

【0028】

熔融塩ゲル電解質としては、ゲル電解質材料に常温型熔融塩を添加したものを用いることができる。常温型熔融塩としては、ビリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類が良好に用いられる。

【0029】

固体電解質、ゲル電解質、熔融塩ゲル電解質を用いたキャリア輸送層を形成する際には、多孔質半導体層中に十分に高分子電解質が注入されていなければ光電変換効率が悪くなるため、液状であるモノマー溶液を多孔質半導体層中に含浸させ、その後に重合させるのが好ましい。重合方法としては、光重合や熱重合などが挙げられる。

【0030】

本発明における導電層は、隣接するセルの一方のセルを構成する光電変換層に接触して集電電極を構成するとともに、他方のセルに延設されて、他方のセルにおける対極を構成する。導電層において、集電電極を構成する部分と、対極を構成する部分とは、光電変換層の材料、大きさ、得ようとする太陽電池モジュールの特性などを考慮して適宜調整することができる。

【0031】

導電層の形状は、特に限定されるものではないが、通常四角形または略四角形であることが適当である。導電層は、板状体に孔を有する材料、細線状の材料、網目状の材料またはストライプ状の材料により構成されていることが適当である。つまり、導電層の対極部分でキャリア輸送層中の酸化還元体が受け取った電子を色素に渡すとき、酸化還元体は対極部分から色素に向かって移動する。酸化還元体の移動を妨げないようにするために、少なくとも集電電極部分は、孔を有する構造が好ましい。孔を通して電解質溶液中に含まれる酸化還元体の移動が可能な構造であれば特に限定されないが、例えば、板に孔を開けた構造、薄片を格子状に並べたような構造、細線を網目状にした構造、細線をストライプ状にした構造などが挙げられる。

【0032】

導電層が、網目状電極の場合には、加工が容易で、表面積に対して細孔が大きい点で好ましい。網目状電極の目の粗さ自体は特に限定されない。キャリア輸送層中に含まれる酸化還元体の移動を可能にするのに必要十分な目の粗さを有すればよい。一般的に、このような網目状電極の目の粗さが20メッシュから500メッシュの範囲内であればよい。網目状電極の目の粗さが500メッシュ超の場合、電解質溶液中に含まれる酸化還元体の移動が阻害される恐れがある。一方、網目状電極の目の粗さが20メッシュ未満の場合、色素から多孔質半導体層に注入される電子が網目状集電電極に到達するまでの移動距離が長くなり、多孔質半導体層内の電子の寿命による並列抵抗の減少や、抵抗損失による直列抵抗の増加などの問題が生じるので好ましくない。

【0033】

導電層が、複数の細線電極を並行したストライプ状電極である場合、隣り合う細線電極間距離自体は特に限定されない。電解液中の酸化還元体の移動を可能にするのに必要十分な隙間があればよい。一般的に、このようなストライプ状電極であれば、隣り合う細線電極間距離が0.1 μm ～1 cmの範囲内であればよい。隣り合う細線電極間距離が0.1 μm 未満になると、電解液中の酸化還元体の移動を阻害する可能性がある。一方、隣り合う細線電極間距離が1 cmを超えると、光電変換層で発生した電子が集電電極部分に到達するまでの移動距離が長くなり、多孔質半導体層内の電子の寿命による並列抵抗の減少や、抵抗損失による直列抵抗の増加などの問題があるが生じるので好ましくない。

【0034】

導電層の集電電極部分は第1支持体上部に配設されている光電変換層の第2支持体側表面上もしくは光電変換層の内部に配設することが好ましい。光電変換層と導電層の集電電極部分との接触が十分取れていないと、光電変換層で発生した電子を効率よく集電電極部分に集めて外部回路に取り出すことを阻害する可能性がある。そこで、導電層の集電電極部分は第1支持体上部に配設されている光電変換層の第2支持体側表面上もしくは光電変換層の内部に配設すると、光電変換層と導電層の集電電極部分との接触が十分とることができる。光電変換中に発生した電子を効率よく外部回路に取り出すことができる。

【0035】

導電層の材料は金属であることが好ましい。それは、金属は一般に導電率が高いため、抵抗損が少なく、加工が容易で強度があり、ある形状に加工すると、その形状を保持することができるからである。

なお、キャリア輸送層に電解液を使用する場合、対極部分から電解液中の酸化還元体に電子が受け渡される還元反応速度は対極部分表面の触媒能に影響される。導電層の対極部分表面に用いる材料の触媒能が低いと、対極部分表面での還元反応が遅く、色素増感太陽電池の性能を下げる可能性がある。そこで、対極部分表面での還元反応を速くするために導電層の対極部分の表面を触媒能の高い材料で被覆することができる。触媒能の高い材料とは、少なくとも集電電極部分に用いる材料よりも触媒能が高ければ特に限定されないが、Pt、Ru、Pd、Cであることが特に好ましい。導電層の対極部分表面に前記材料をコートする方法としては、電着法、無電解メッキ法、デ IPP コート法、スパッター法、CVD法などがあり、電着法、無電解メッキ法が好ましい。また、作製工程が簡単であると

いう観点からは、触媒能が高い材料そのものを対極部分に用いることが好ましい。このような導電層材料としては、一般的に触媒能が高い材料であれば特に限定されないが、Ptであることが好ましい。

【0036】

導電層中の集電電極部分および集電電極部分と対極部分の間の部分には集電電極で集められた電子が通っており、導電層がキャリア輸送層内に形成されているため、その電子が電解液中の酸化還元体に奪われると、色素増感太陽電池内部で短絡を起こす可能性がある。このような短絡を防ぐために、導電層の集電電極部分および集電電極部分と対極部分の間の部分が半導体または絶縁体で覆われていることが好ましく、より好ましくは、金属酸化物で覆われていることである。例えば、酸化チタンを金属酸化物とする場合、 TiCl_4 水溶液への浸漬、電解メッキ、無電解メッキ、液相堆積法、ゾルゲル法などの方法を使用することができる。導電層を被覆するための半導体としては、酸化チタンの他、五酸化タングステン、ストロンチウムタングステン酸、五酸化ニオブウム、酸化亜鉛、酸化スズ、三酸化インジウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性や環境対応性の点から酸化チタンが好ましい。

【0037】

本発明の色素増感太陽電池モジュールにおける封止層および分離層を形成する材料としては、エチレン-メタクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで架橋したアイオマー樹脂フィルム、液状のEVA（エチレンビニルアセテート）やフッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂混合物フィルム上のEVAなど、耐候性付与・電気絶縁性付与・集光効率向上セルの保護性（耐衝撃性）向上などの目的に応じて様々な素材が使用可能である。

【0038】

以下に、本発明の色素増感太陽電池モジュールの実施の形態について図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の色素増感太陽電池モジュールの概略断面図であり、複数の太陽電池セルによって構成されており、各太陽電池セルは、第1支持体1と第2支持体2との間であって、モジュールの外周に形成された封止層7と、各太陽電池セルを分離するための分離層6とを挟持し、これら封止層7および分離層6または分離層6間であって、第1支持体1の表面に多孔性半導体表面に色素を吸着させた光電変換層3が配置され、その周辺および光電変換層内部にキャリア輸送層5が配置されて構成されている。導電層4は、隣接する太陽電池セルの一方のセルにおける光電変換層3に接触して、光電変換層3で発生した電子を集める集電電極41を構成するとともに、隣接する太陽電池セルの他方のセルの第2支持体上に延設されて、電子をキャリア輸送層5中の酸化還元体に渡す対極42を構成している。また、この太陽電池モジュールは、第2支持体上に配置し、セル内から封止層7より外側に延設された取り出し電極43を正極、導電層4における対極42が封止層7より外側に延設された部分44を負極として備える。

【0039】

なお、キャリア輸送層5は、第2支持体2に形成された注入口（図示せず）から、例えば、電解液を、第1支持体1、第2支持体2、分離層6および封止層7で囲まれた部分に注入する方法により形成する。あるいは、光電変換層3の上に、例えば、ゲル電解質を形成する方法により、形成することができる。後者の場合には、キャリア輸送層5の上に、第2支持体2が形成される。

また、第1支持体1に光透過性の材料を用いることにより、第1支持体1側からの光入射が可能な色素増感太陽電池が得られる。

このような構造により、容易に多くの太陽電池セルを直列につなぐことができ、大きな電圧を取り出すことができる太陽電池モジュールを安価に得ることが可能になる。

【0040】

【実施例】

本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

以下の実施例および比較例では、太陽電池モジュールを作製し、評価した。

【0041】

(実施例1)

金メッシュ電極(200メッシュ)を用いて導電層を作製した。導電層14は、図2に示すように網状の導電層を階段状に折り曲げた形状であり、aおよびcの長さをそれぞれ1.5cm、2.5cm、bの長さを0.5cm、dおよびeの長さを3cmとした。この導電層14の集電電極141部分と対極142部分との高低差を20 μ mとなるように折り曲げた。

【0042】

まず、図3に示すように、市販の酸化チタンペースト(Solaronix社製、商品名:Ti-Nanoxids DS/P)を用いて、スクリーン印刷により、酸化チタン膜8を第1支持体10の表面に形成した。図3において、fの長さを2.5cm、gの長さを3cm、hの長さを2cmとし、酸化チタン膜8は1cm \times 3cmのパターンで、ガラス基板(Corning社製 コード番号7059 形状7cm \times 20.5cm \times 0.11cm)上に塗布した。酸化チタン膜8の内部に集電電極141部分を設置し、これを120 $^{\circ}$ Cで20分間、予備乾燥した後、電気炉(デンケン株式会社製、製品名:KDF-E S72)を用いて、500 $^{\circ}$ Cで1時間焼成した。焼成後の酸化チタン膜8の膜厚は20 μ mであった。これを試料1Aとする。

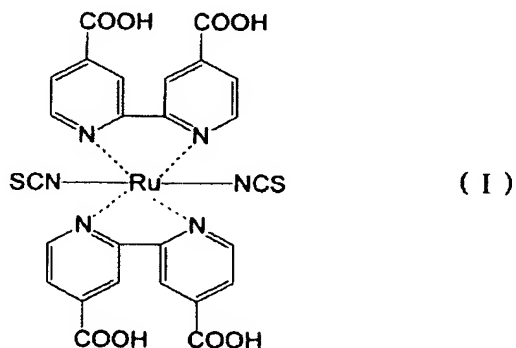
【0043】

式(I)で表される光増感色素(Solaronix社製 Ruthenium535:バンドギャップ約1.7eV)をエタノール(キシダ化学株式会社製)に、濃度が4 \times 10 $^{-4}$ mol/リットルになるように溶解して光増感色素溶液を調製した。

得られた溶液に試料1Aを浸漬し、溶液を1時間還流させることにより、試料1Aに色素を吸着させた。これを試料1Bとする。

【0044】

【化1】



【0045】

図4および図5に示すように、熱融着フィルム(三井・デュボンポリケミカル株式会社製、商品名:ハイミラン1652、厚み50 μ m、幅0.5cm)12を、iが1cm、jが1.5cmとなるように試料1Bの周囲に配設した。また、酸化チタン膜8の間であって、隣り合う酸化チタン膜8からの距離が1.25cmとなるところを中心として、幅0.5cm、厚み52 μ mのエポキシ樹脂13を配設した。なお、図4においては導電層14を省略している(図5参照)。

【0046】

図6に示すように、あらかじめ熱融着フィルム12とエポキシ樹脂13で囲まれた1つの区画につき、2つの穴を開けておいたガラス板11(Corning社製 コード番号7059 形状7cm \times 20.5cm \times 0.11cm)に、ガラス板の短い辺を一辺とし、2つの長い辺からの距離が等しくなるよう、縦3cm、横4cmの部分に金を50nmコートして取り出し電極15を形成した。このガラス板11を熱融着フィルム12上に設置

した。試料1Bのガラス板と穴の開いたガラス板11をクリップで挟み、80℃で加熱し、熱融着フィルム12を融着させ、その外側を、エポキシ樹脂13で封止した。得られた試料1Bのガラス板11に開いた穴の1つから電解液17を注入し、それら穴にガラスビーズ16を詰め、エポキシ樹脂を注入して、封止した。この試料を1Cとする。

【0047】

得られた試料1Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は2.8Vであった。

【0048】

（実施例2）

金の細線（φ0.05mm）を用いて導電層を作製した。導電層14は、図7に示すように、金の細線24を折り曲げた形状であり、aおよびcの長さをそれぞれ1.5cm、2.5cm、bの長さを0.5cmとした。この細線24の集電電極241部分と対極242部分の高低差を20μmとなるように折り曲げた。これらを導電層2Aとする。

【0049】

市販の酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：Ti-Nanoxids DS/P）を用いて、スクリーン印刷により、図3のようなパターンで、ガラス板に塗布した。酸化チタン膜8の内部に集電電極241部分を、細線24の間隔が100μm程度になるように導電層2Aを、図8に示すように、ストライプ状に設置し、これを120℃で20分間、予備乾燥した後、電気炉（デンケン株式会社製、製品名：KDF-ES72）を用いて、500℃で1時間焼成した。焼成後の酸化チタン膜8の膜厚は20μmであった。これを試料2Aとする。

【0050】

得られた試料2Aに実施例1と同様の方法で色素を吸着させた（これを試料2Bとする）。さらに、得られた試料2Bに実施例1と同様の方法で電解液17を注入し、封止した。これを試料2Cとする。

【0051】

得られた試料2Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は2.7Vであった。

【0052】

（実施例3）

チタニウムノルマルテトラブトキシド（TBOT、キシダ化学株式会社製）8.5mlとエタノール（EtOH）21.87mlを秤量し、これらを混合し、15分間攪拌することにより溶液3Aを得た。次に、1.2mol/リットルの塩酸0.225mlとエタノール（EtOH）21.87mlを秤量し、これらを混合することにより溶液3Bを得た。得られた溶液3Aと溶液3Bとを混合し、さらに一時間攪拌した。このようにして得られた溶液を、ディップコート法により、導電層3Aの集電電極部分および集電電極部分と対極部分の間の部分にコートし、50℃で30分間、予備乾燥すること以外は、実施例1に準じて、試料3Cを作製した。

【0053】

得られた試料3Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は3.0Vであった。

【0054】

（実施例4）

電解メッキを用いて、対極部分を完全にPtで被覆すること以外は、実施例3に準じて試料4Cを作製した。

得られた試料4Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は3.1Vであった。

【0055】

（実施例5）

導電層材料にPtメッシュ（200メッシュ）を用いる以外は、実施例3に準じて、試料5

Cを作製した。

得られた試料5Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は3.2Vであった。

【0056】

（比較例1）

図9に示すような試料を得るために、まず、市販の酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：Ti-Nanoxids DS/P）を用いて、スクリーン印刷により、図3に示したように、fの長さを2.5cm、gの長さを3cm、hの長さを2cmとし、酸化チタン膜38を、1cm×3cmのパターンで、酸化スズ電極37付きガラス板30（日本板硝子株式会社製、商品名：SnO₂膜付きガラス、SnO₂膜厚：500nm；ガラス基板形状：7cm×20.5cm×0.11cm）上に塗布した。これを120℃で20分間、予備乾燥した後、電気炉（デンケン株式会社製、製品名：KDF-E S72）を用いて、500℃で1時間焼成した。焼成後の酸化チタン膜38の膜厚は20μmであった。これを試料H1Aとする。

【0057】

レーザースクライブ装置を用いて、試料H1Aの隣り合う酸化チタン膜38の間にある酸化スズ電極37の一部を除去した。

まず、酸化アルミニウム粒子（直径500μm）を用意し、これに界面活性剤（キシダ化学社製、商品名：Triton-X）、ジルコニアビーズ（直径3mm）およびジエチレングリコールモノメチルエーテルを混合し、ペイントシェーカーにより2時間分散させることで酸化アルミニウムペーストを調製した。ペーストは、重量混合比で酸化アルミニウム濃度30%、Triton-X濃度1%になるように調製した。また、ジルコニアビーズを溶液40mlに対して100g加えた。このペーストを用い、図9の酸化チタン膜38と同様に、酸化アルミニウム膜35を作製した。

【0058】

対極の材料としては、カーボンを用いた。まず、カーボン粒子を用意し、バインダーとしてPVP系ポリマー、溶媒としてn-メチル-2-ピロリドンを混合し、その中にカーボン粒子を入れ、混練機で2時間分散させることによりカーボンペーストを調製した。カーボンペーストは、重量混合比でカーボン濃度50%、バインダー濃度10%になるように調製した。このカーボンペーストを対極としてのカーボン膜39を作製した。その後、450℃の空气中で焼成することにより各層を焼結し、図9に示す試料を作製した。

【0059】

式(I)で表される光増感色素（Solaronix社製 Ruthenium535：バンドギャップ約1.7eV）をエタノール（キシダ化学株式会社製）に、濃度が4×10⁻⁴mol/リットルになるように溶解して光増感色素溶液を調製した。

得られた溶液に試料H1Aを浸漬し、溶液を1時間還流させることにより、試料H1Aに色素を吸着させた。これを試料H1Bとする。

試料H1Bに電解液を注入し、透明導電膜付きガラスの外周にエポキシ樹脂を配設し、ガラス板を上部に配設して封止した。これを試料H1Cとする。

【0060】

得られた試料H1Cに、ソーラーシミュレーター（ワコム社製）を用いて、強度100mW/cm²の光を照射して、I V測定を行ったところ、開放電圧は2.5Vであった。

【0061】

実施例および比較例の結果から明らかなように、本発明の色素増感太陽電池モジュールは、高い電圧を有し、集電電極を除去する工程がないため、製造コストを減少させることができる。

【0062】

【発明の効果】

本発明の色素増感太陽電池モジュールは、その構造上、導電層が集電電極と対電極とを兼ね、一体的に形成されているために、集電電極同士の短絡が確実に防止され、極めて信頼

性が高い。しかも、製造工程において、集電電極を除去する工程が不要であるために、安価な色素増感太陽電池モジュールを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素増感太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図2】網状の導電層を階段状に折り曲げた図である。

【図3】ガラス基板上に配設した酸化チタン膜のパターンを示す図である。

【図4】ガラス基板上に配設した封止材料のパターンを示す図である。

【図5】図4の概略断面図である。

【図6】本発明の色素増感太陽電池モジュール（実施例1）の概略断面図である。

【図7】細線を階段状に折り曲げた図である。

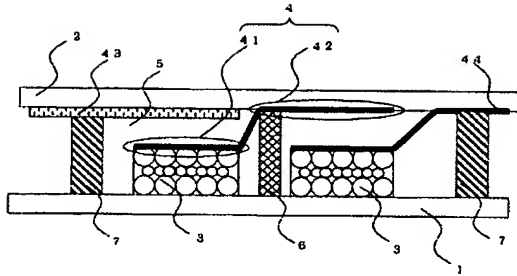
【図8】折り曲げた細線を導電層として、酸化チタン膜に配設した状態を示す斜視図である。

【図9】比較例を説明するための色素増感太陽電池モジュールの概略断面図である。

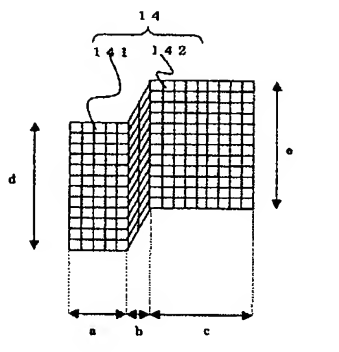
【符号の説明】

- 1、10 第1支持体
- 2 第2支持体
- 3 光電変換層
- 4、14 導電層
- 5 キャリア輸送層
- 6 分離層
- 7 封止層
- 8、38 酸化チタン膜
- 11、30 ガラス板
- 12 熱融着フィルム
- 13 エポキシ樹脂
- 15、43 取り出し電極
- 16 ガラスビーズ
- 17 電解液
- 24 細線
- 35 酸化アルミニウム膜
- 37 酸化スズ電極
- 39 カーボン膜
- 41、141、241 集電電極
- 42、142、242 対極
- 44 導電層の外側に延設された部分

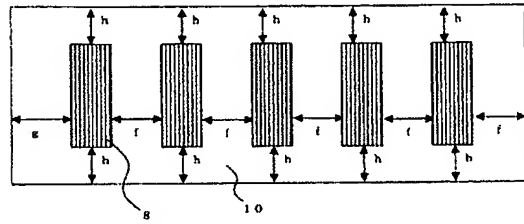
【図1】



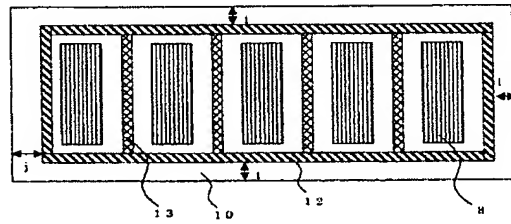
【図2】



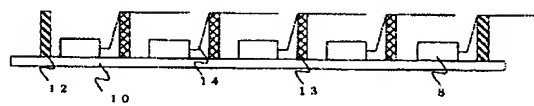
【図3】



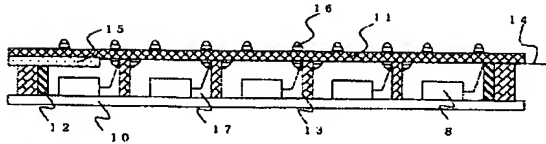
【図4】



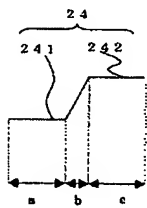
【図5】



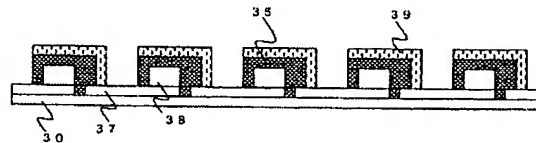
【図6】



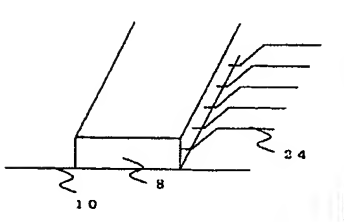
【図7】



【図9】



【図8】



(1 4)

特開2004-319383(P2004-319383A)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.